

**S-III-1.1V3 : DÉTERMINATION PAR CHROMATOGRAPHIE  
GAZEUSE / SPECTROMÉTRIE DE MASSE DES  
HYDROCARBURES AROMATIQUES ET HALOGÉNÉS  
VOLATILS, DU NAPHTALÈNE ET DE CERTAINS ÉTHERS –  
MÉTHODE PAR PURGE ET PIÉGEAGE AVEC DÉSORPTION  
THERMIQUE.**

## 1. Objet

La présente méthode de référence spécifie une procédure pour la détermination quantitative par chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures monoaromatiques volatils, des hydrocarbures halogénés volatils, du naphthalène et de certains éthers contenus dans les sols (y compris les sédiments), les matières utilisées sur ou dans les sols et les déchets.

## 2. Domaine d'application

La présente méthode de référence est applicable à tous les types de sols de granulométrie inférieure à 0.5 cm, sédiments, ...

Dans les conditions spécifiées, les limites inférieures de détermination suivantes (exprimées en matières sèches) sont applicables :

- hydrocarbures aromatiques volatils et naphthalène : 100 µg/kg;
- hydrocarbures halogénés volatils : 50 µg/kg;
- éthers aliphatiques (sous la forme MTBE, ETBE, TAME) : de 50 µg/kg

La limite inférieure de détermination dépend du matériel utilisé et de la qualité du méthanol utilisé pour l'extraction de l'échantillon de sol.

## 3. Définitions et abréviations

**Composés volatils** : composés organiques ayant un point d'ébullition inférieur à 220 °C sous une pression de 101 kPa.

**CG/SM** : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

**Purge et piégeage** : entraînement des composés volatils par un gaz inerte diffusé au travers d'un échantillon liquide (ou solide) et piégeage de ces composés sur un agent adsorbant approprié. Les composés sont désorbés par une élévation rapide de température et entraînés par le gaz vecteur sur la colonne capillaire de chromatographie gazeuse.

#### **4. Interférences**

Les composés volatils dans l'air ambiant, dans le méthanol d'extraction, dans l'eau de dilution. Les silanes présents dans les joints, le bleeding de colonne, etc ... Les esters, cétones et aldéhydes, les composés soufrés, etc.

#### **5. Principe**

Ajout d'une quantité connue d'une solution d'étalons internes deutérés à une prise d'essai représentative de l'échantillon. Extraction méthanolique activée par ultrasons, dilution aqueuse d'une part aliquote de l'extrait. Analyse par purge and trap, injection cryofocalisée et chromatographie gazeuse sur colonne capillaire couplée à la détection par spectrométrie de masse. L'identification des composés est réalisée par vérification de la concordance des temps de rétention avec ceux de substances de référence et comparaison du spectre de masse avec un spectre de référence. La quantification des composés est réalisée par comparaison des aires des pics de traces ioniques caractéristiques avec celles d'étalons internes et d'une solution d'étalons externes.

#### **6. Conditionnement et conservation de l'échantillon**

Les échantillons sont prélevés (éventuellement en double) dans des flacons hermétiques et conservés au frais (à 4 °C) à l'abri de la lumière. Aucun prétraitement ne leur est appliqué. Il est recommandé de procéder à l'immersion in situ de l'échantillon sous un volume connu de solvant d'extraction (sous réserve d'obtention d'un blanc de terrain).

Si les échantillons ne peuvent être extraits directement, une portion représentative est congelée dès réception, à une température inférieure à -18 °C dans un flacon (PE) hermétique. Lorsque la conservation prévisible excède la durée d'une semaine, les échantillons seront de préférence noyés sous un volume connu de solvant d'extraction (méthanol). Durée de conservation maximale recommandée : 1 mois.

Si des échantillons composites sont nécessaires, des extraits d'échantillons individuels seront mélangés.

#### **7. Appareillages et matériels utilisés**

- Dispositif d'échantillonnage automatique.
- Dispositif de purge/piégeage (en ligne): purge à l'hélium, piège au charbon actif (e.g. Carbotrap™ de type VOCARB3000<sup>(1)</sup>, Supelco) ou au 2,6-diphényl-p-phénol (e.g. Tenax™), ligne de transfert thermostatisable en silice fondue, verrerie de purge avec fritté d'un volume de 5 ml.
- Dispositif de cryofocalisation par détente de CO<sub>2</sub> liquide (-50 °C) ou azote liquide (-80 °C).
- Chromatographe en phase gazeuse.
- Colonne de chromatographie capillaire en silice fondue, phase non polaire à semi-polaire permettant une séparation suffisante et avérée des composés d'intérêt, (e.g. AT-624, 60m x 0,25mm d.i.x 1,4µm df, Grace<sup>(1)</sup>).

- Spectromètre de masse capable de balayer la gamme de masses d'intérêt (35-265 uma), énergie des électrons d'impact à -70 eV.
  - Matériel informatique d'acquisition, traitement, sauvegarde et édition des résultats.
  - Petit matériel de laboratoire : seringues de précision, propipette réglable, pipettes pasteur, cuillères, carotteuse en métal, ...
  - Balance analytique de laboratoire au dixième de milligramme
  - Bain ultrason (e.g. puissance de sortie HF 70 – 135 W <sup>(1)</sup>)
  - Verrerie de laboratoire lavée suivant les procédures en vigueur
  - Flaconnages de type "EPA" 20 et 40 ml, bouchons couronnes, septa silicone-teflon prétraités pour l'analyse des composés organiques volatils (OSWER 9360.4-03)
- (1) Ce matériel est renseigné à titre indicatif, tout matériel de capacité équivalente aux propriétés démontrées peut être utilisé

## 8. Réactifs utilisés

### 8.1. Eau, p.a., exempte de composés volatils

### 8.2. Méthanol, p.a., exempt de composés volatils

**8.3. Etalons internes deutérés, (minimum deux) :** benzène-d6, toluène-d8, p-xylène-d10, styrène-d8, dichloréthane-d4, chlorobenzène-d5, naphthalène-d8, produits purs.

**8.4. Etalons externes (natifs) :** benzène, toluène, éthylbenzène, m-, p-, o-xylènes, styrène, naphthalène, méthyl-tert-butyléther, dichlorométhane, trichlorométhane, tétrachlorométhane, chloréthylène, 1,2-dichloréthylène (E- et Z-), trichloréthylène, tétrachloréthylène, 1,2-dichloréthane, 1,1,1-trichloréthane, 1,1,2-trichloréthane, p.a., purs ou en solution méthanolique concentrée (e.g. 2000 µg/ml CH3OH, Supelco #502111)<sup>(1)</sup>.

(1) Ce réactif est renseigné à titre indicatif, tout réactif équivalent aux propriétés démontrées peut être utilisé

### 8.5. Sable, lavé, séché et grillé à 160 °C/8 h

**8.6. Préparation des solutions étalons deutérés :** dilution des étalons internes deutérés pour obtenir une solution de dopage à 250 µg/ml (dopage de 40 µl dans 20 ml de méthanol-extrait d'échantillon).

**8.7. Dilution des étalons natifs** dans le méthanol pour obtenir une série de solutions de dopage de 25 à 250 µg/ml (dopage de 400 µl dans 20 ml de méthanol-extrait d'échantillon, équivalent à des concentrations de 2.5 à 250 µg/kg. Cinq concentrations au moins sont utilisées pour établir une courbe complète d'étalonnage et établir la zone de linéarité. La concentration à mi-courbe est utilisée ultérieurement en contrôle journalier.

## 9. Préparation de l'échantillon

- 9.1. Une prise d'essai d'environ 10 g est transférée dans un flacon de type EPA 40 ml préalablement taré, pesée précisément, additionnée de 20 ml de méthanol puis fortifiée de 20 µl de la solution d'étalons internes deutérés. Chaque ajout est contrôlé par pesée.
- 9.2. Parallèlement aux échantillons, un blanc est réalisé par ajout d'étalon interne dans le méthanol d'extraction d'une prise d'essai de sable d'environ 10 grammes.
- 9.3. Un contrôle-étalon est réalisé de la même manière que le blanc en y additionnant 400 µl de la solution méthanolique à 25 µg/ml d'étalons natifs.
- 9.4. Ces échantillons sont extraits sous l'action des ultrasons durant 30 minutes puis laissés à décanter au réfrigérateur durant une nuit (la sédimentation peut être accélérée par centrifugation 10 minutes à 2000 g).

## 10. Mode opératoire

Une part aliquote de 20 µl de l'extrait méthanolique surnageant est reprise sans agiter le sédiment et additionnée à 40 ml d'eau ultrapure dans une fiole EPA de 40 ml préalablement tarée (rapport maximal : 0.1 % v/v).

De cette solution, 5 ml sont transférés dans la verrerie du purge-and-trap par l'échantillonneur automatique, purgés à l'hélium puis vidangés. Les analytes piégés sur la colonne d'adsorption sont désorbés thermiquement et balayés par le gaz porteur, via la ligne de transfert thermostatisée, vers le piège de cryofocalisation préalablement refroidi. Le piège est rapidement amené à une température élevée pour libérer les analytes dans la colonne de chromatographie gazeuse.

L'analyse est réalisée par spectrométrie de masse avec ionisation par impact électronique et acquisition en mode balayage en masse.

Paramétrage indicatif du système purge and trap et du module de cryofocalisation :

<u>Paramètre</u>	<u>Valeur de consigne</u>
<u>Etape de stand-by/purge</u>	
Pression d'entrée (He 6.0)	22 psi
Température ligne de transfert	130 °C
Température valve	130 °C
Température piège à humidité (MCS)	50 °C
Température de purge	35 °C
Température du cryofocalisateur en attente	100 °C
Temps de purge	11 min.
<u>Etape de désorption/cryofocalisation</u>	
Préchauffage de désorption	245 °C
Temps de désorption	5 min.
Température de désorption	250 °C
Température de cryofocalisation	- 50 °C

Etape d'injection/ reconditionnement

Temps d'injection	1 min.
Température d'injection	180 °C
Temps de reconditionnement du piège	10 min.
Température de reconditionnement du piège	260 °C
Température de reconditionnement du MCS	200 °C

Paramétrage indicatif du chromatographe en phase gazeuse:

Programmation du four : 35 °C (5:00 min) 5°C/min / 120 °C (0:00) 20°C/min / 200 °C (19:00 min.)  
Température de la ligne de transfert : 220 °C

Paramétrage indicatif du spectromètre de masse (ion-trap)

Mode de travail : impact électronique (courant d'émission : 10 µA)

Acquisition : en balayage de 35 à 265 uma

délai d'acq. : 2 min.,

temps de présacan : 100 µsec.,

temps de scan: 1 sec.,

intensité cible: 20000 coups,

durée d'ionisation maximale : 25 msec.,

masse de bruit de fond : 39 uma

Températures : 'analyseur' : 200 °C

'manifold' : 50 °C

Etalonnage en masse : sur le FC43 (CAS : 311-89-7)

## 11. Calcul

Les temps de rétention définis par l'analyse des solutions étalons et les abondances relatives d'ions caractéristiques sont utilisés pour la reconnaissance automatique des pics.

Identification des composés recherchés: critère de temps de rétention

- Les temps de rétention relatifs sont déterminés relativement à un étalon interne en utilisant une solution d'étalonnage.
- Le temps de rétention relatif (calculé par rapport à un étalon de temps de rétention) doit être inférieur à 2.
- L'écart de temps de rétention absolu d'un composé à identifier doit être inférieur à 1 seconde si le temps de rétention est inférieur à 500 secondes.  
L'écart de temps de rétention relatif d'un composé à identifier doit être inférieur à 0.2% si le temps de rétention est compris entre 500 et 5000 secondes.  
L'écart de temps de rétention absolu d'un composé à identifier doit être inférieur à 6 secondes si le temps de rétention est supérieur à 5000 secondes.

Identification des composés recherchés: ions diagnostics

- Si seulement des ions sélectionnés sont détectés, utiliser s'ils sont disponibles (ISO 22892:06) au moins trois ions de diagnostic, en choisissant de préférence les valeurs de masse (u) les plus élevées (ISO 15680 : 03).

Remarque : d'autres critères de sélection d'ions de diagnostic sont énoncés dans l'ISO 22892 : 06.



Critères généraux de sélection des ions diagnostic d'identification de l'ISO 22892 : 2006.

- Un signal utile doit avoir un rapport signal/bruit supérieur à 3.
- La vitesse de balayage doit être supérieure à 10 fois la fréquence d'apparition des pics avec un minimum de sept balayages par pic.
- La résolution en masse doit permettre une largeur de pic à mi-hauteur de chaque masse réglée de moins de 0.7 uma.
- L'abondance relative des ions de diagnostic est déterminée par rapport à l'ion le plus abondant.
- A partir de trois injections au moins de la solution étalon (valeur d'aire ou hauteur du pic de la trace spécifique de l'ion).
- Les ions de diagnostic d'un même composé doivent avoir un temps de rétention différent entre eux de moins de 20 % de la largeur à mi-hauteur du pic (moins d'une seconde d'écart dans les conditions de balayage minimales).

Pour qu'il y ait **identification**, il faut que trois ions diagnostics du composé à identifier aient une intensité relative s'écartant de moins de  $(0,1 \times I_{std} + 10)$  % des abondances déterminées dans la solution étalon. S'il n'y a pas trois ions ou si ceux-ci sont insuffisamment intenses, le principe d'acquisition de trois indices de concordance au moins implique la confirmation par d'autres moyens. Deux indices de concordance seulement représentent une **indication** de présence. Aucun indice implique l'absence du composé recherché ou une concentration à tout le moins **inférieure à la limite de détection**.

#### Quantification des composés recherchés

Les intégrations des chromatogrammes sont contrôlées individuellement et le calcul des concentrations finales est réalisé sur base de la méthode de l'étalonnage interne (rapport de la surface des pics d'analytes relativement à l'étalon interne deutéré correspondant en fonction du rapport des concentrations).

Le résultat final peut être exprimé relativement à la matière sèche pour peu qu'une part aliquote de l'échantillon ait été prévue pour cette détermination au moment du prélèvement.

Les résultats sont exprimés en  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; les résultats individuels des xylènes sont sommés.

Dans le cas où la teneur obtenue est supérieure à la limite maximale de linéarité de réponse, l'extrait d'échantillon est dilué et réanalysé.

#### Ions caractéristiques recommandés pour la quantification :

<u>Composé</u>	<u>m/z</u>
Benzène	78
Toluène	91/ 92
Ethylbenzène	91/106
Xylènes	91/106
Styrène	104
Benzène deutéré	84
Toluène deutéré	98/ 100
Xylène deutéré	98/116
Styrène deutéré	112
MTBE	73
Dichlorométhane	84/49
Trichlorométhane	83/85
Tétrachlorométhane	82/117

Chloréthylène	62
1,2-dichloréthylène (E- et Z-)	61/96
Trichloréthylène	95/130
Tétrachloréthylène	94/129/166
1,2-dichloréthane	62
1,1,1-trichloréthane	97/61/117
1,1,2-trichloréthane	61/83/97
1,2-dichloréthane deutéré	65
Chlorobenzène deutéré	82/117
Naphtalène	128
Naphtalène deutéré	136

Équations du calcul de concentration

Détermination de la réponse relative du composé x dans l'étalon.

$$R_{rel,x,y} = \frac{R_x \cdot C_{ISy}}{R_{ISy} \cdot C_x} \quad \text{Equation 1}$$

où

- $R_x$  est la réponse du composé x;
- $R_{ISy}$  est la réponse de l'étalon interne y;
- $C_{ISy}$  est la concentration de l'étalon interne y;
- $C_x$  est la concentration du composé x;

Détermination de la concentration

$$W_i = \frac{R_{e,i}}{R_{e,IS}} \cdot \frac{m_{e,IS}}{R_{rel,i,IS}} \cdot \frac{1}{m \cdot w_d} \cdot \frac{V_{te} + m(1 - w_d)}{V_{pe}} \quad \text{Equation 2}$$

où

- $w_i$  est la fraction massique du composé  $i$  dans l'échantillon (mg/kg matière sèche);
- $R_{e,i}$  est la réponse du composé  $i$  dans l'extrait d'échantillon;
- $R_{e,IS}$  est la réponse de l'étalon interne dans l'extrait d'échantillon;
- $m_{e,IS}$  est la masse de l'étalon interne dans l'extrait en nanogrammes;
- $R_{rel,i,IS}$  est la réponse relative du composé  $i$  par rapport à l'étalon interne dans l'étalon;
- $m$  est la masse de la prise d'essai en grammes;
- $w_d$  est la fraction massique de matière sèche de l'échantillon;
- $V_{te}$  est le volume de méthanol ajouté à l'échantillon de sol en millilitres;
- $V_{pe}$  est le volume d'extrait de méthanol purgé en microlitres.

## 12. Sécurité

Il convient de toujours garder à l'esprit que de nombreuses substances volatiles sont toxiques (par absorption cutanée, inhalation, ingestion). Port de gants, de lunettes, de vêtements de protection et travail sous hotte sont recommandés.

La pratique de la chromatographie en phase gazeuse présente des risques de brûlures ainsi que de blessures oculaires. Port de gants et de lunettes de protection sont recommandés.

Les résidus d'extraits méthanoliques doivent être éliminés dans le respect de la réglementation.

## 13. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne;
- L'identification complète de l'échantillon;
- Les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis;
- Les références de date de prélèvement et de début de traitement de l'échantillon
- Les résultats du dosage conformément au point 11;
- Les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

## 14. Références

**ISO 15009: 2012** Qualité du sol – Détermination par chromatographie gazeuse des hydrocarbures aromatiques volatils, du naphthalène et d'hydrocarbures halogénés – Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique.

**ISO 14507: 2003** Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques.

**ISO 18512 : 2007** Qualité du sol -Lignes directrices relatives au stockage des échantillons de sol à long et à court termes.

**ISO 11465 : 1993** Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau – Méthode gravimétrique – Rectificatif technique 1 (1994).

**ISO 22155 : 2011** Qualité du sol – Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse – Méthode par espace de tête statique.

**ISO 22892 :2006** Lignes directrices pour l'identification de composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

## 15. Annexe

Liste des ions de diagnostic recommandés à utiliser pour l'identification (ISO 22892:06)

Composé	N° CAS	I <sub>1</sub> (m/z)	I <sub>2</sub> (m/z)	I <sub>3</sub> (m/z)
MTBE	1637-04-4	73	57	
TAME	994-05-08	73	55	87
Dichlorométhane	75-09-2	84	86	49
1,1-dichloréthane	75-34-3	63	65	83
1,2-dichloréthane	107-06-2	62	64	98
1,1-dichloréthylène	75-35-4	96	98	61
1,2-dichloréthylène	156-59-2 (Z-)	96	98	61
	156-60-5 (E-)	96	98	61
1,1-dichloropropane	78-99-9	77	79	78
1,2-dichloropropane	78-87-5	62	63	76
1,3-dichloropropane	142-28-9	76	78	63
2,2-dichloropropane	594-20-7	77	79	97
1,1-dichloropropène	563-58-6	75	110	77
1,3-dichloropropène	10061-01-5 (Z-)	75	110	77
	10061-02-6 (E-)	75	110	77
2,3-dichloropropène	78-88-6	75	110	77
Benzène	71-43-2	78	77	
Toluène	108-88-3	91	92	
Ethylbenzène	100-41-4	91	106	
o-Xylène	95-47-6	91	106	
m-Xylène	108-38-3	91	106	
p-Xylène	106-42-3	91	106	
Naphtalène	91-20-3	128	102	